

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES Co-Mo EN VARIOS SOPORTES  
SÍNTESIS DE UN CATALIZADOR Co-Mo EN UN SOPORTE DE  
ZEOLITA**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO  
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

**ANA KARINA VILLACRÉS YÉPEZ**  
**ana.villacres@epn.edu.ec**

**DIRECTOR: ING. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA PhD.**  
**diana.endara@epn.edu.ec**

**DMQ, Febrero 2022**

## CERTIFICACIONES

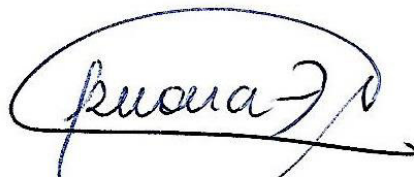
Yo, Ana Karina Villacrés Yépez declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.



---

**Ana Karina Villacrés Yépez**

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Ana Karina Villacrés Yépez, bajo mi supervisión.



---

**Diana Endara Dranichnikova**  
**DIRECTOR**

## **DECLARACIÓN DE AUTORÍA**

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Ana Karina Villacrés Yépez

Diana Endara Dranichnikova

## DEDICATORIA

A mis padres por su amor y su apoyo incondicional, sin ellos nada de esto hubiera sido posible

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios por guiar mis pasos y no abandonarme nunca.

A mis padres por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar y creer en mí y en mis expectativas, gracias a mi madre por nunca soltar mi mano y estar conmigo en las buenas y malas; gracias a mi padre por siempre desear y anhelar siempre lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me guiaron durante mi vida.

A mis hermanos Juan Carlos y Yajaira que siempre estuvieron dándome ánimos y ganas para salir adelante. Y a mis sobrinos Juan Pablo, Daniela, Sofia y Sebastián que siempre han estado ahí sacándome una sonrisa.

A mis tías Tania y Olga que son como mis segundas madres les agradezco por cada palabra de apoyo y por estar siempre presente en mi vida.

A mi primo Paúl que es como mi hermano le agradezco por siempre estar conmigo dándome fuerza para salir adelante.

A mi enamorado Iván por todo el amor y la ayuda que me ha brindado la cual ha sido sumamente importante, estuvo a mi lado inclusive en los momentos y situaciones más tormentosas, siempre apoyándome.

A mis amigos Isra y Cris por los buenos y malos momentos que hemos pasado a lo largo de la carrera.

A la familia DEMEX por toda la apertura y el apoyo que me dieron para la elaboración de este trabajo.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	6
<b>2. METODOLOGIA</b> .....	7
2.1. Materiales y Reactivos .....	7
2.2. Síntesis de zeolita.....	7
2.2.1. Preparación de la solución de silicato de sodio .....	7
2.2.2. Preparación de la solución de aluminato de sodio .....	7
2.2.3. Síntesis del material zeolítico.....	8
2.2.4. Impregnación CoMo en material zeolítico .....	8
2.2.5. Caracterización de la muestra sintetizada .....	8
<b>3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	8
3.1. Influencia de los tiempos de reacción y calcinación en la síntesis de la zeolita ZSM-5 .....	8
3.2. Difractometría de Rayos X de la zeolita ZSM-5 y CoMo soportado en ZSM-5 .....	8
3.3. Análisis FTIR de la zeolita ZSM-5 y Co-Mo soportado en zeolita ZSM-5.....	9
3.4. Microscopia electrónica de barrido MEB de la zeolita ZSM-5 .....	9
3.5. Absorción atómica de Co-Mo soportados en zeolita ZSM5 .....	10
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	10
<b>REFERENCIAS</b> .....	10
<b>ANEXOS</b> .....	12

# Síntesis de un Catalizador Co-Mo en un Soporte de Zeolita

Villacrés Ana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería de Química y Agroindustria, Quito, Ecuador

**Resumen:** El objetivo del presente trabajo fue sintetizar y caracterizar un catalizador de cobalto-molibdeno soportado en una zeolita ZSM-5. La síntesis de la zeolita ZSM-5 se realizó a partir del método hidrotermal por 48 y 50 h a 160 °C en un autoclave con los siguientes precursores: aluminato de sodio, silicato de sodio, bromuro de tetrapropil amonio (TPABr), hidróxido de sodio, agua destilada. Para eliminar los orgánicos generados por el TPABr se calcinó por 5 y 10 h a 550 °C. Se impregnó cobalto y molibdeno a partir del método de impregnación con humedad incipiente con una solución de heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) y nitrato de cobalto (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). La zeolita obtenida presentó picos característicos de la zeolita ZSM-5. En el espectro FTIR se obtuvieron las bandas características las cuales fueron 1230, 1100, 800 y 540 cm<sup>-1</sup>. Mientras que para la zeolita impregnada con Co-Mo se obtuvo en el DRX los picos característicos de Co y los de Mo. Así mismo se obtuvo bandas de Co y Mo en el espectro FTIR, para cobalto se obtuvo la banda 673 cm<sup>-1</sup> y para molibdeno la banda 910 cm<sup>-1</sup>. Un porcentaje en peso de cobalto de 1,24 % y 2,40 % de molibdeno se impregnaron en la zeolita ZSM-5.

**Palabras clave:** método hidrotermal, impregnación con humedad incipiente, zeolita ZSM-5

## Synthesis of a Co-Mo Catalyst Supported in Zeolite

**Abstract:** The aim of this investigation was to synthesize and characterize a cobalt-molybdenum catalyst supported in a ZSM-5 zeolite. ZSM-5 was synthesized by the hydrothermal method for 48 and 50 hours at 160 °C in an autoclave with the precursors: sodium aluminate, sodium silicate, tetrapropyl ammonium bromide, sodium hydroxide and distilled water. In order to eliminate organic compounds generated by TPABr, zeolite was calcined at 550 °C for 5 y 10 hours. Cobalt and Molybdenum were impregnated by the impregnation method with incipient humidity using a ammonium heptamolybdate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) and cobalt nitrate (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) solution. The obtained zeolite shows characteristic peaks of ZSM-5 zeolite. Also, characteristic bands at 1230, 1100, 800 y 540 cm<sup>-1</sup> were observed in IR spectrum. On the other hand, Co-Mo impregnated zeolite DRX showed characteristic peaks for Co and Mo. Additionally, Co and Mo bands, 673 cm<sup>-1</sup> and 910 cm<sup>-1</sup> respectively, were found in the FTIR spectrum. Also, percentages by weight of Co and Mo, present in the impregnated zeolite, were of 1,24% and 2,40 % respectively.

**Keywords:** hydrothermal method, impregnation with incipient humidity, ZSM-5 zeolite.

### 1. INTRODUCCIÓN

Generalmente las zeolitas se construyen a partir de tetraedros TO<sub>4</sub> (T=Si, Al, P, entre otros) como se indica en la Figura 1. que se unen de diversas formas para crear diferentes tipos de estructuras las cuales tienen propiedades físicas y químicas diferentes. Estas son nombradas por la Asociación Internacional de Zeolitas que asigna un código de tres letras para cada tipo de marco de zeolita existente. Los poros de las zeolitas se clasifican según su diámetro en microporos (d<2nm), mesoporos (2nm<d<50nm) y macroporos (d>50nm) (Li y Yu, 2021; Rebrov, 2019).

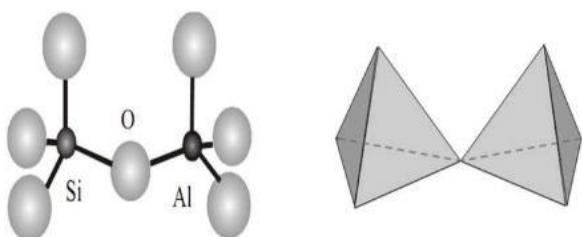


Figura 1. Unión de dos unidades primarias compariendo un oxígeno

Estos componentes pueden ser usados como tamices moleculares y adsorbentes, debido a que presentan ventajas al momento de la adsorción. La principal ventaja es que las moléculas adsorbidas son seleccionadas en base a sus dimensiones y al tamaño de poro de la zeolita. También, pueden ser usados como catalizadores ya que son selectivos de especies huéspedes de tamaños, formas y polaridades específicas (Belaya et al., 2009).

Las zeolitas funcionan como catalizadores selectivos para lograr la transformación de un producto químico específico. Por esto además de que puede cambiar su acidez, es térmicamente estable y de bajo costo. Las zeolitas son uno de los catalizadores más usados en las industrias petrolera, de refinación y petroquímica debido a su alta selectividad (Fornasiero y Cargnello, 2017).

La zeolita ZSM-5 está formada a partir de ocho ciclos de cinco tetraedros como se observa en la Figura 2. La combinación de estos ciclos produce capas características de este tipo específico de zeolitas, al juntarse estas capas se genera la estructura tridimensional de simetría ortorrómbica

(Alipour et al, 2014; McCusker y Baerlocher, 2001). La ZSM-5 tiene una acidez de Bronsted modificable e hidrofílica debido a su marco de aluminosilicato cargado negativamente, esto permite que la zeolita sea tratada como ácido o como base (Dey et al., 2013).

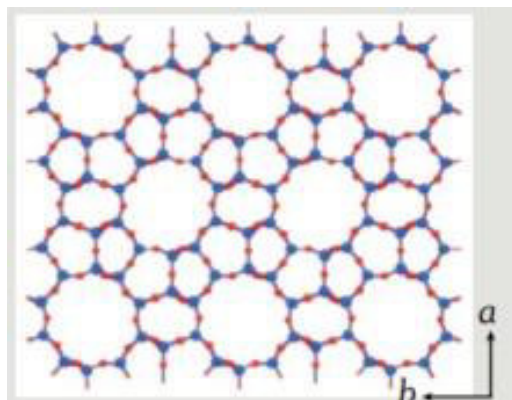


Figura 2. Proyección de marco estructura zeolita ZSM-5

Los catalizadores con soporte ZSM-5 son ampliamente usados en la industria debido a su estabilidad térmica, acidez, estructura y propiedad selectiva de forma. Las condiciones a las que se realiza la síntesis de esta zeolita influyen significativamente en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas porque tanto la cristalinidad como la morfología de la zeolita pueden afectarse por: temperatura, pH y tiempo de reacción (Engtrakul et al., 2016; Mohamed et al., 2005).

A los soportes se les debe añadir la fase activa del catalizador a partir de la impregnación, el cual es un método convencional donde se carga el soporte con un componente metálico en estado sólido (mezcla física de los componentes en estado sólido) o por vía húmeda (mezcla física del soporte en estado sólido y el componente metálico disuelto en una solución líquida) (Tušar et al., 2013).

Uno de los procesos en los que pueden ocuparse las zeolitas impregnadas es la hidrodesulfuración. Este es un proceso químico catalítico que elimina especies sulfuradas de los productos derivados del petróleo, obtenidos mediante destilación reactiva, al ser tratados con hidrógeno. Existen varias formas de realizar este proceso; sin embargo, la más ocupada es la de generar más sitios activos impregnados en los catalizadores ocupados. En el reactor ocupado para esto se deben llegar a una temperatura mínima de 320 °C (actualmente el proceso se realiza a 338°C) y una presión de 39 atm. Actualmente, el catalizador ocupado en este proceso tiene una base de  $\gamma$ -alúmina impregnada con molibdeno, níquel y cobalto (Speight, 2010; Mochida y Choi, 2003).

Los catalizadores de hidrodesulfuración son metálicos sobre materiales de soporte como la zeolita, alúmina, carbón activado, entre otros. Generalmente estos soportes tienen un carácter neutro o ácido, no obstante, los soportes de carácter básico tienen como ventaja una dispersión más estable de las moléculas ácidas debido a la interacción ácido-base. Sin embargo, el comportamiento básico es un problema en los

soportes de alúmina ya que inhibe la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador (Dey et al., 2013).

Aun así, las alúminas tienen grandes ventajas como su bajo costo y sus propiedades como resistencia mecánica, porosidad y área específica. Otro soporte utilizado es el carbón activado principalmente usado para la recuperación de metales preciosos, este soporte igual cuenta con una gran área específica sin embargo este se combustiona a temperaturas altas como las de HDS (Serp y Figueiredo, 2009).

En base a la problemática descrita se plantea el objetivo de este proyecto el cual es sintetizar y caracterizar un catalizador con un soporte de zeolita ZSM-5 y con una fase activa de cobalto y molibdeno, la cual será impregnada por vía húmeda.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiales y Reactivos

Para sintetizar zeolita ZSM-5 se utilizó como fuente de silicio: silicato de sodio nona hidratado ( $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), como fuente de aluminio: aluminato de sodio granular (40-45 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 50-56  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), como agente director de estructura (SDA): bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) en polvo, y como agente mineralizante: agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de sodio granular ( $\text{NaOH}$ ). Para la impregnación de Co-Mo en la ZSM-5 se utilizó heptamolibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) y nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ).

### 2.2. Síntesis de zeolita

La zeolita ZSM-5 se sintetizó siguiendo el método hidrotermal en un reactor de acero inoxidable bajo presión autógena a 160 °C durante 48 y 50h con una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 80. Los pasos para la obtención de la zeolita se describen a continuación:

#### 2.2.1. Preparación de la solución de silicato de sodio

Para la preparación de la solución de silicato de sodio se añadieron 7,5 g de silicato de sodio en 19,65 mL de agua destilada, luego esta mezcla fue agitada. De la misma manera, se preparó la solución de TPABr para lo que se disolvió 0,5 g de TPABr en 10 mL de agua destilada, esta solución se agregó gota a gota a la solución de silicato de sodio. La solución final se agitó durante 60 minutos a temperatura ambiente (Mohamed et al., 2005).

#### 2.2.2. Preparación de la solución de aluminato de sodio

La solución de aluminato de sodio se preparó a partir de 0,21 g de hidróxido de sodio, los cuales se disolvieron en 19,65 mL de agua destilada. Para lograr una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 80, se añadieron 0,05 g de aluminato de sodio en la solución de hidróxido de sodio (Mohamed et al., 2005).



### 2.2.3. Síntesis del material zeolítico

La solución de aluminato de sodio se añadió gota a gota a la de silicato de sodio con agitación constante durante 30 min a temperatura ambiente (15-20 °C). El pH de la solución se ajustó aproximadamente a 11 mediante la adición de ácido nítrico. Esta solución ingreso al reactor de acero inoxidable a 160 °C durante 50 h. Acabado el tiempo de síntesis hidrotermal, el producto obtenido se lavó con agua destilada hasta obtener un pH cercano a 9, luego se secó a 80 °C durante 16 h y se calcinó a 550 °C por 5,10 y 12 h para eliminar el SDA (Mohamed et al., 2005).

### 2.2.4. Impregnación CoMo en material zeolítico

El catalizador de Co y Mo soportado en una zeolita ZSM-5 fue preparado a través del método de impregnación por humedad incipiente utilizando una solución de 25 mL con 0,75 g heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) y 0,65 g de nitrato de cobalto (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), lo que implica que se añadió un porcentaje en peso de Co 2,21% y 5,03% de Mo. La solución se añadió gota a gota sobre el soporte de zeolita, luego se agitó a 30 °C durante 5 min y se secó en una estufa a 110 °C durante 24 h. El producto seco finalmente se calcino a 550 °C durante 3 h (Anggoro et al., 2016).

### 2.2.5. Caracterización de la muestra sintetizada

Para la caracterización de los catalizadores se realizó varios análisis como: difracción de rayos X con el que se verificó la formación de fase cristalina. Para este análisis se utilizó un difractómetro modelo Bruker AXS D8 Advance.

También, se realizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FTIR, con la que se corroboró la presencia de bandas específicas para cada grupo funcional que deben estar presente en la muestra.

Además, se efectuó un análisis en el microscopio electrónico de barrido MEB en un equipo modelo Vega Tescan con detector de rayos X con el que se hizo un análisis cualitativo y de morfología.

Conjuntamente, se realizó un análisis analítico a partir de absorción atómica AA en un equipo modelo Perkin Elmer para medir las concentraciones de Cobalto y Molibdeno en la zeolita impregnada.

## 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1. Influencia de los tiempos de reacción y calcinación en la síntesis de la zeolita ZSM-5

El tiempo de reacción es un factor importante para la síntesis de zeolitas ya que es el tiempo donde se forma la estructura cristalina. De la misma manera, el tiempo de calcinación juega un papel importante debido a que es en este tiempo donde se eliminan orgánicos e impurezas (Widayat y Annisa, 2017).

En la Figura 3 se puede observar los diferentes difractogramas obtenidos al variar los tiempos de reacción que fueron de 48 y 50 h a una temperatura de 160 °C. Y la variación de los tiempos de calcinación los cuales fueron 5 y 10 h a una temperatura de 550 °C

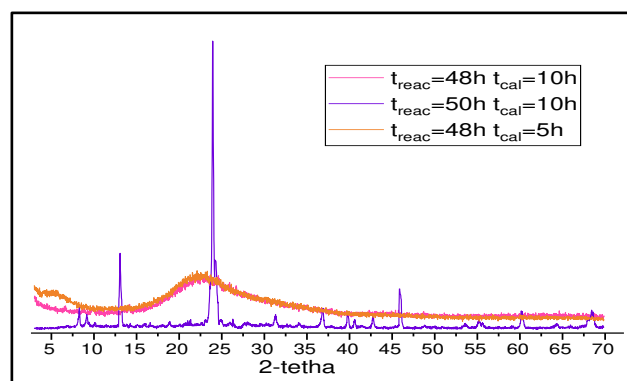


Figura 3. Difractogramas zeolita ZSM-5 sintetizada a diferentes tiempos de reacción y calcinación.

Este grafico muestra que la zeolita ZSM-5 que cristalinizó es la que estuvo en el autoclave por 50 h a 160 °C. Esto se debe a que esta zeolita tiene un alto contenido de silicio por lo que los tiempos de reacción son largos. A tiempos largos se completa el proceso de nucleación en la solución, es decir, se activa e inicia la cristalización (Xu et al., 2007).

Además, en la misma figura se muestra que el tiempo de calcinación optimo es de 10 h a 550 °C. Esto principalmente se debe a que, con estas condiciones de temperatura y tiempo, fueron eliminadas todas las impurezas orgánicas por lo que ya no fue necesario calcinar por un tiempo de 12 h.

### 3.2. Difractometria de Rayos X de la zeolita ZSM-5 y CoMo soportado en ZSM-5

En la Figura 4 se muestra el difractograma de la zeolita ZSM-5 la cual fue sintetizada con las condiciones antes mencionadas. Esta figura indica que se sigue un patrón característico de una zeolita ZSM-5 comercial (Gao et al., 2016).

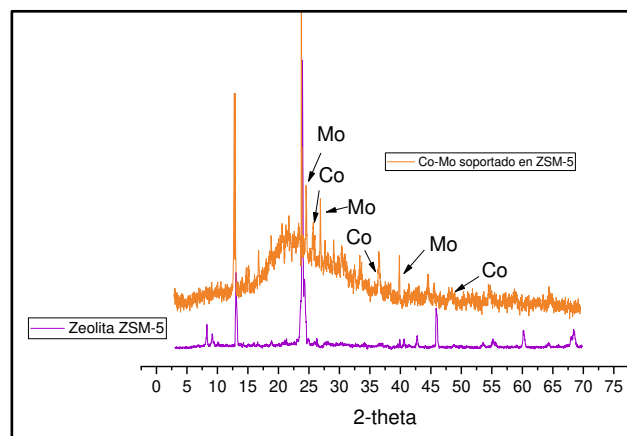


Figura 4. Difractogramas de la zeolita ZSM-5 sintetizada a 160°C a 50h y calcinada a 550°C a 10h y Co-Mo soportado en ZSM-5

Es decir, se observan los picos característicos de silicio y aluminio de una zeolita ZSM-5 los cuales se encuentra en los ángulos  $2\theta=13^\circ$ ,  $23^\circ$  y  $45^\circ$  según Widayat y Annisa (2017). También se observan picos que no son característicos de la zeolita como  $2\theta=60$  y  $70^\circ$ , esto puede deberse a las impurezas que pudieron estar presentes en la muestra analizada (Gao et al., 2016).

Se observan los picos de Cobalto y Molibdeno que se formaron en la zeolita ZSM-5 al ser impregnada. Los picos característicos de Co se encuentran en  $2\theta=26.3$ ,  $35.9$  y  $44.3^\circ$  y los de Mo se localizan en  $2\theta=25.7$ ,  $27.3$ ,  $39.3^\circ$ . También, se observa que los picos característicos de la zeolita siguen en las posiciones antes mencionadas, a pesar de que la estructura se volvió amorfa debido al dopaje. Esta pérdida de la cristalinidad se debe a que los metales impregnados generan efectos de distorsión o dilución al interactuar con la red estructural de la zeolita (Duan et al., 2009).

### 3.3. Análisis FTIR de la zeolita ZSM-5 y Co-Mo soportado en zeolita ZSM-5.

En la Figura 5. se muestran los espectros FTIR de la zeolita ZSM-5 sintetizada y Co-Mo soportado en zeolita ZSM-5. Las bandas principales observadas en el espectro son  $1230$ ,  $1100$ ,  $800$  y  $540\text{ cm}^{-1}$

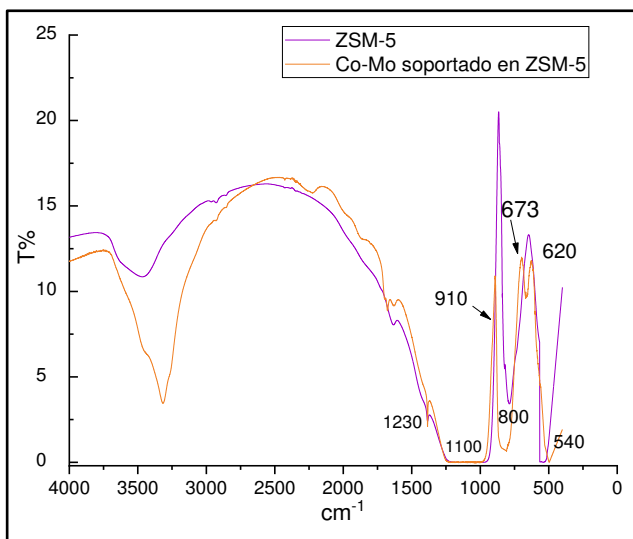


Figura 5. Espectro FTIR zeolita ZSM-5 sintetizada a  $160^\circ\text{C}$  por 50h y calcinada a  $550^\circ\text{C}$  a 10h y Co-Mo soportado en zeolita ZSM-5.

La banda a  $1230\text{ cm}^{-1}$  representa enlaces externos entre TO4 tetraédrico con una vibración de estiramiento asimétrica. También, la banda  $1100\text{ cm}^{-1}$  simboliza Si-O-T siendo esta una banda interna de tramo asimétrico, mientras que la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  es simétrica externa la cual representa Si-O. Finalmente la banda  $540\text{ cm}^{-1}$  representa la vibración de doble anillo (Shirazi et al., 2008).

Debido a la presencia de la fase ZSM-5 se observan las bandas de  $1100$ ,  $800$  y  $540\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente la banda identificada en  $1230\text{ cm}^{-1}$  es una banda IR sensible a la estructura ZSM-5 (Zhang et al, 2017).

Además, como consecuencia de la impregnación se observa una nueva banda en  $673\text{ cm}^{-1}$ , el cual representa una vibración de estiramiento asimétrica del enlace Co-O. Así mismo, se tiene una nueva banda en  $910\text{ cm}^{-1}$ , que indica la presencia de un enlace Mo-O (Rahman et al, 2017).

### 3.4. Microscopia electrónica de barrido MEB de la zeolita ZSM-5

En la Tabla 1. se observa los porcentajes en peso y relaciones molares de la zeolita ZSM-5 sintetizada que se obtuvo a partir del análisis cualitativo del MEB.

Tabla 1. Porcentajes en peso de los elementos y relaciones molares ZSM-5 analizado por MEB

Muestra	Zeolita ZSM-5
%Si	44,17
%Al	1,55
%O	50,33
%Na	3,96

En base a los resultados presentados en la Tabla 1. Se obtuvieron las relaciones molares tanto de Si/Al como de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , las cuales respectivamente fueron 28,88 y 54,75. Esta última relación difiere con la relación que se trabajó inicialmente que fue de 80. Esto sucedió debido a que la estructura no se cristalizó en su totalidad (Shirazi et al., 2008).

En la Figura 6. se observa imágenes de microscopia electrónica de barrido de la zeolita ZSM-5

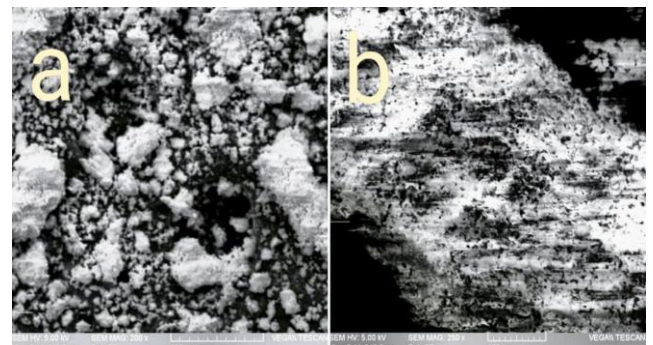


Figura 6. Imágenes MEB de la zeolita ZSM-5 (a) y de la zeolita ZSM-5 impregnada con Co-MO (b)

La Figura 6a muestra a la zeolita ZSM-5, la cual tiene una morfología en forma de cristal cubico. También se observa que los cristales se encuentran aglomerados. Mientras que la Figura 6b muestra a la zeolita impregnada con Co-Mo. En este caso no se distingue al cobalto y al molibdeno debido a que la escala ocupada fue de  $100\mu\text{m}$ . A pesar de esto, en el análisis semicuantitativo del MEB que se presenta en la Tabla 2. se observó la presencia de cobalto y molibdeno (Chithambararaj et al., 2013).

**Tabla 2.** Porcentajes en peso de los elementos en el catalizador de Co-Mo soportado en zeolita ZSM-5 analizado por MEB

Muestra	Co-Mo soportado en Zeolita ZSM-5
%Si	40,47
%Al	1,05
%O	46,11
%Na	3,93
%Co	2,76
%Mo	5,40

### 3.5. Absorción atómica de Co-Mo soportados en zeolita ZSM5

En la Tabla 3. se muestra los porcentajes en peso de los elementos en el catalizador de Co-Mo analizados por absorción atómica

**Tabla 3.** Porcentajes en peso de los elementos en el catalizador de Co-Mo soportado en zeolita ZSM-5 analizado por absorción atómica

Muestra	Co-Mo soportado en zeolita ZSM5
%Co	1,24
%Mo	2,40

Se evidencia que se tiene una impregnación de molibdeno mayor a la de cobalto esto se debe a la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ya que esta relación define la cantidad de sitios ácidos totales en la superficie y al tener una relación baja la dispersión de las especies de Mo aumenta (Rebrov y Hu, 2019).

Mies et al. (2005), sugiere que la diferencia entre los porcentajes cargados y los que realmente se impregnaron se debe a la reducción de tamaño de poro, que ocurre debido a que el Cobalto y el Molibdeno se adhieren al poro del catalizador

## 4. CONCLUSIONES

El tiempo óptimo de reacción para la formación de la zeolita ZSM-5 fue de 50h a 160°C mediante el método de síntesis hidrotermal. Además, el tiempo óptimo de calcinación fue de 10h a 550°C con lo cual se eliminaron los orgánicos en su totalidad.

La zeolita ZSM-5 sintetizada presentó los picos característicos en el difractograma DRX estos fueron de  $2\theta=13^\circ$ ,  $23^\circ$  y  $45^\circ$ . Así mismo presentó las bandas características en el espectro FTIR las cuales fueron 1230, 1100, 800 y  $540\text{ cm}^{-1}$ . En base a las imágenes de microscopia electrónica de barrido MEB, se observó la morfología de la ZSM-5 la cual tiene forma de cristal cubico, así también se obtuvo la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 54,75.

La zeolita ZSM-5 impregnada con Co-Mo presentó los picos característicos para cobalto y molibdeno en el difractograma DRX. Los picos característicos de Co se encuentran en  $2\theta=26.3$ ,  $35.9$  y  $44.3^\circ$  y los de Mo se localizan en  $2\theta=25.7$ ,  $27.3$ ,  $39.3^\circ$ . También presentó las bandas características de Co y Mo en el espectro FTIR, para cobalto

se obtuvo la banda  $673\text{ cm}^{-1}$  y para molibdeno la banda  $910\text{ cm}^{-1}$ . En las imágenes de microscopia electrónica de barrido MEB, no se logró distinguir al cobalto y al molibdeno, a pesar de esto, en el análisis semicuantitativo del MEB se observó la presencia de Co y Mo.

La impregnación de cobalto y molibdeno se realizó a partir del método de impregnación por humedad incipiente del cual se obtuvo 1,24% de cobalto y 2,40% de molibdeno.

## REFERENCIAS

Alipour, S. M., Halladj, R. y Askari, S. (2014). Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(3), 289-322. <https://doi.org/10.1515/revce-2014-0008>

Anggoro, D. D., Hidayati, N., Buchori, L., & Mundriyastutik, Y. (2016). Effect of Co and Mo Loading by Impregnation and Ion Exchange Methods on Morphological Properties of Zeolite Y Catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 11(1), 75-83. <https://doi.org/10.9767/brec.11.1.418.75-83>

Belaya, L. A., Doronin, V. P., Sorokina, T. P., & Gulyaeva, T. I. (2009). Thermal stability of zeolites Y and ZSM-5 in matrices of various compositions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 82(2), 236-242. <https://doi.org/10.1134/s107042720902011>

Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Bose, A. C., & Velmathi, S. (2013). Flower-like hierarchical h-MoO 3: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. *Catalysis Science & Technology*, 3(5), 1405-1414. <https://doi.org/10.1039/c3cy20764a>

Dey, K. P., Ghosh, S. y Naskar, M.K. (2013). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Ceramic International*, 39(2), 2153-2157. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.083>

Dong, C., Yin, C., Wu, T., Wu, Z., Liu, D., y Liu, C. (2019). Study on the modification of unsupported hydrodesulfurization catalysts by the ZSM-5 zeolite nanoclusters. *Applied Catalysis A: General*, 582, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117113>

Duan, A., Gao, Z., Huo, Q., Wang, C., Zhang, D., Jin, M., Jiang, G., Zhao, Z., Pan, H., y Chung, K. (2010). Preparation and Evaluation of the Composite Containing USL Zeolite-Supported NiW Catalysts for Hydrotreating of FCC Diesel. *Energy & Fuels*, 24(2), 796-803. <https://doi.org/10.1021/ef901098m>

Engtrakul, C., Mukarakate, C., Starace, A. K., Magrini, K. A., Rogers, A. K., y Yung, M. M. (2016). Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. *Catalysis Today*, 269, 175-181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.032>

- Fornasiero, P., Cargnello, M. (2017). *Morphological, Compositional, and Shape Control of Materials for Catalysis*. Elsevier. Obtenido de: <https://bit.ly/3KFKQLJ> (Febrero, 2022)
- Gao, Y., Zheng, B., Wu, G., Ma, F., & Liu, C. (2016). Effect of the Si/Al ratio on the performance of hierarchical ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *RSC Advances*, 6(87), 83581-83588. <https://doi.org/10.1039/c6ra17084f>
- Li, Y., Yu, J. (2021). Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly. *Nature Reviews Materials*, 6(12), 1156-1174. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00347-3>
- Mies, M. J. M., van den Bosch, J. L. P., Rebrov, E. V., Jansen, J. C., de Croon, M. H. J. M., & Schouten, J. C. (2005). Hydrothermal synthesis and characterization of ZSM-5 coatings on a molybdenum support and scale-up for application in micro reactors. *Catalysis Today*, 110(1-2), 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.015>
- McCusker, L. B., Baerlocher, C. (2001). Zeolite structures. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 137, pp. 37-67). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80244-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80244-5)
- Mochida, I., & Choi, K. H. (2004). An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47(3), 145-163. <https://doi.org/10.1627/jpi.47.145>
- Mohamed, R. M., Aly, H. M., El-Shahat, M. F., & Ibrahim, I. A. (2005). Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. *Microporous and mesoporous materials*, 79(1-3), 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.10.031>
- Morris, R. E., Nachtigall, P. (2017). *Zeolites in catalysis: properties and applications*. Royal Society of Chemistry. Obtenido de: <shorturl.at/mnFKU> (Febrero, 2022)
- Rahman, M., Infantes-Molina, A., Hoffman, A. S., Bare, S. R., Emerson, K. L., & Khatib, S. J. (2020). Effect of Si/Al ratio of ZSM-5 support on structure and activity of Mo species in methane dehydroaromatization. *Fuel*, 278, 118290. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118290>
- Rahman, M. M., Abu-Zied, B. M., & Asiri, A. M. (2017). Ultrasensitive hydrazine sensor fabrication based on Co-doped ZSM-5 zeolites for environmental safety. *RSC advances*, 7(34), 21164-21174. <https://doi.org/10.1039/c7ra00952f>
- Rebrov, E., & Hu, G. (2019). Novel Zeolite Catalysts for Methanol to Hydrocarbon Transformation. In *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy* (pp. 321-356). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814807-5.00009-7>
- Shirazi, L., Jamshidi, E., & Ghasemi, M. R. (2008). The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 43(12), 1300-1306. <https://doi.org/10.1002/crat.200800149>
- Speight, J. G. (2010). Hydrotreating and desulfurization. *The refinery of the future*, 237-273. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2041-2.10008-6>
- Tušar, N. N., Kaučič, V., & Logar, N. Z. (2013). *New and Future Developments in Catalysis: Chapter 15. Functionalized Porous Silicates as Catalysts for Water and Air Purification*. Elsevier Inc. Chapters. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53876-5.00017-9>
- Widayat, W., & Annisa, A. N. (2017). Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 214, 012032. <https://doi.org/10.1088/1757899x/214/1/012032>
- Wise, W. S. (2013). MINERALS | Zeolites. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.02906-7>
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. (2009). *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470822371>
- Zhang, H., Luo, C., & Yan, Y. (2017). Adsorption dynamics of isopropanol in structured fixed bed with microfibrillar ZSM-5 zeolite structured composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 779-786. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.020>

## **ANEXOS**

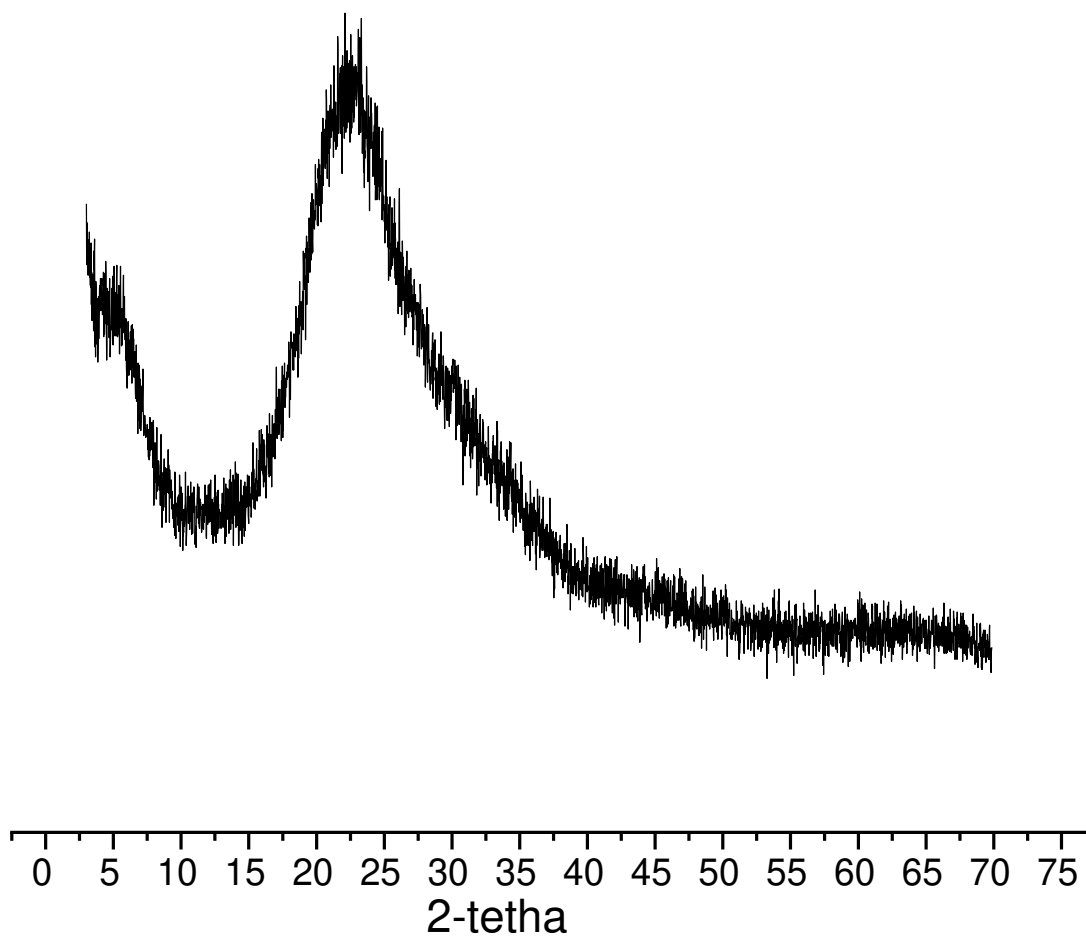
## ANEXO I

### DIFRACCION DE RAYOS X PARA ZEOLITA ZSM5

**Muestra:** Zeolita ZSM-5

**Objetivo:** Determinar la cristalinidad de la muestra

El difractograma obtenido corresponde a una muestra de zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 48h y calcinada a 550°C por 10h



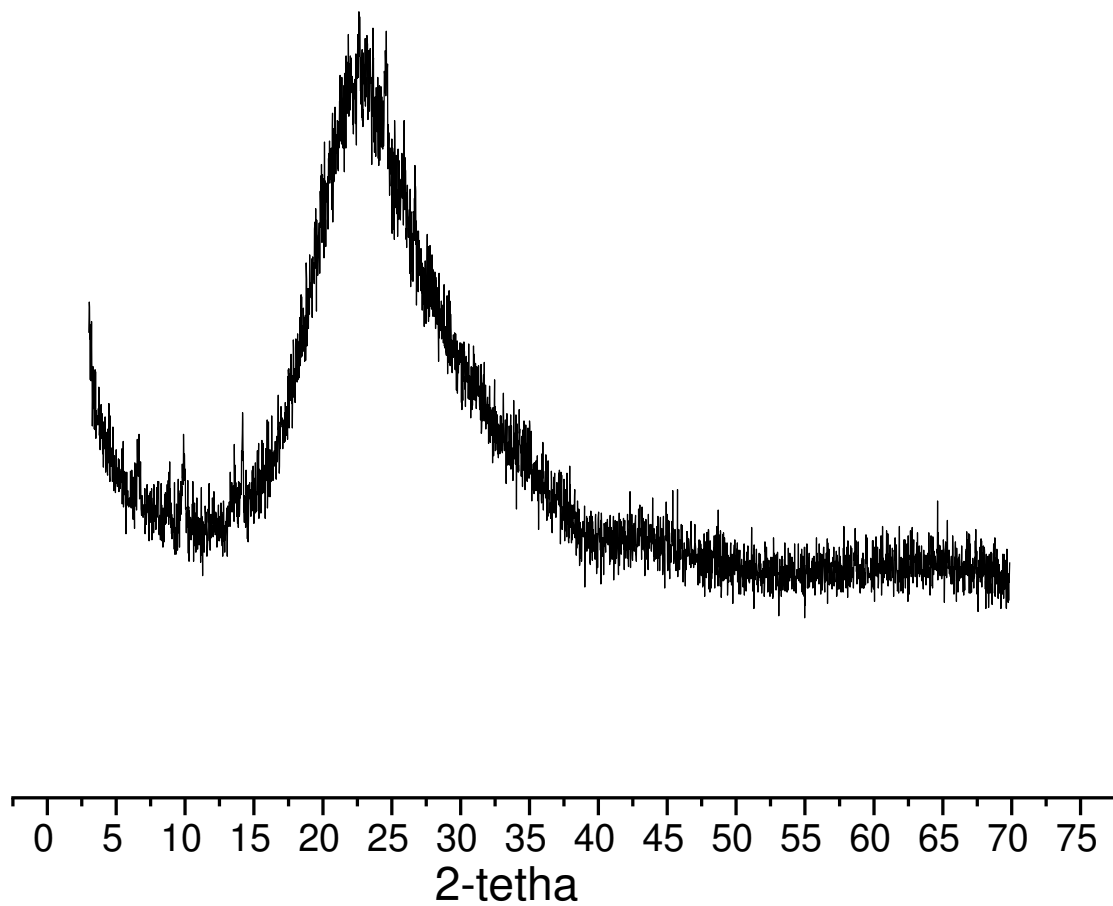
**Figura AI.1.** Difractograma obtenido de zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 48 h y calcinada a 550 °C por 5 h

**ANEXO II**  
**DIFRACCION DE RAYOS X PARA ZEOLITA ZSM5**

**Muestra:** Zeolita ZSM-5

**Objetivo:** Determinar la cristalinidad de la muestra

El difractograma obtenido corresponde a una muestra de zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 48h y calcinada a 550°C por 10h



**Figura AII.I.** Difractograma obtenido de zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 48 h y calcinada a 550 °C por 10 h

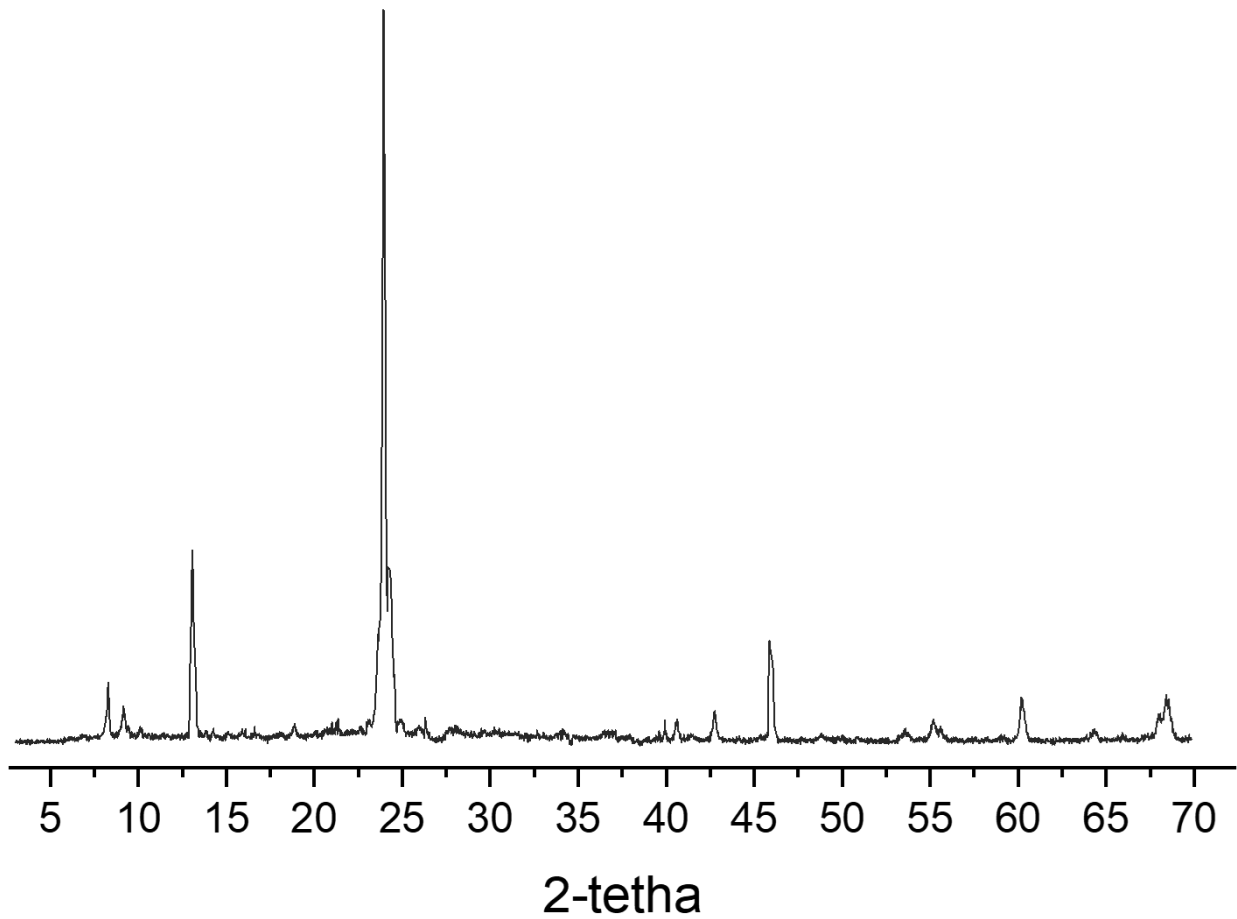
### ANEXO III

## DIFRACCION DE RAYOS X PARA ZEOLITA ZSM5

**Muestra:** Zeolita ZSM-5

**Objetivo:** Determinar la cristalinidad de la muestra

El difractograma obtenido corresponde a una muestra de zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 50h y calcinada a 550°C por 10h



**Figura AIII.I.** Difractograma obtenido de zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 50 h y calcinada a 550 °C por 10 h



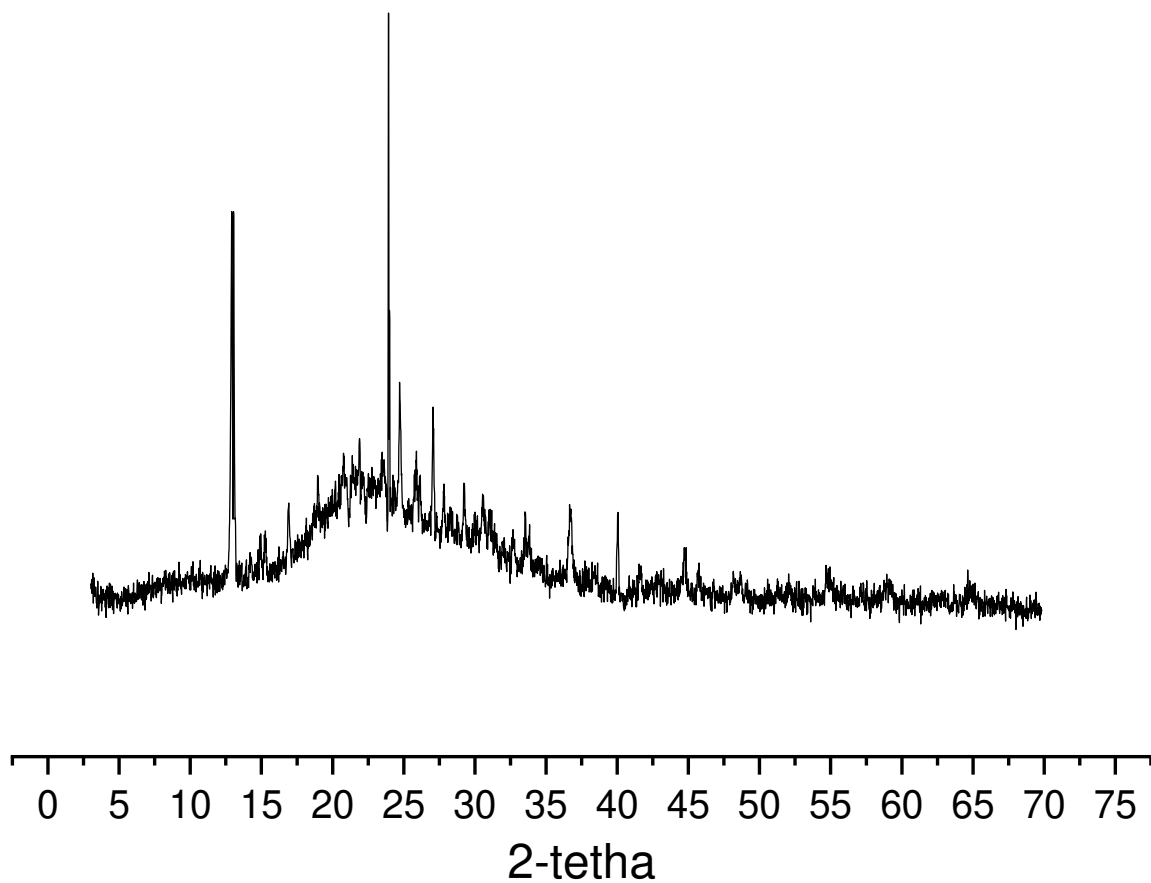
## ANEXO IV

### DIFRACCION DE RAYOS X PARA ZEOLITA ZSM5

**Muestra:** Co-Mo soportado en Zeolita ZSM-5

**Objetivo:** Determinar la cristalinidad de la muestra

El difractograma obtenido corresponde a una muestra a cobalto y molibdeno soportado en zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 50h y calcinada a 550°C por 10h



**Figura AIV.I.** Difractograma obtenido de Co-Mo soportado en una zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 50 h y calcinada a 550 °C por 10 h

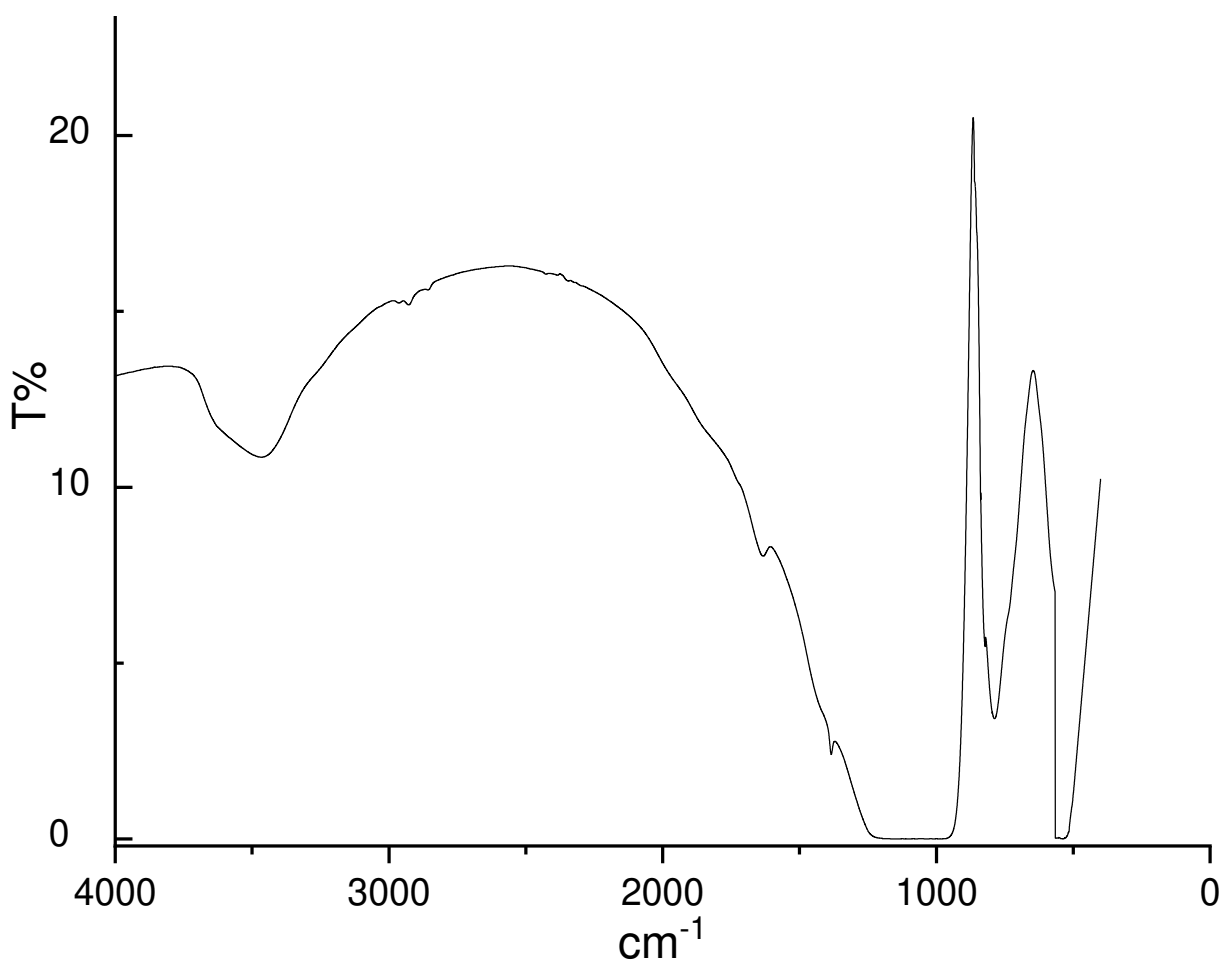
## ANEXO V

### ESPECTROCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

**Muestra:** Zeolita ZSM-5

**Objetivo:** Determinar las bandas específicas de la muestra

El espectro FTIR obtenido corresponde a una muestra de zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 50h y calcinada a 550°C por 10h



**Figura AV.I.** Espectro FTIR de una zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 50 h y calcinada a 550 °C por 10 h

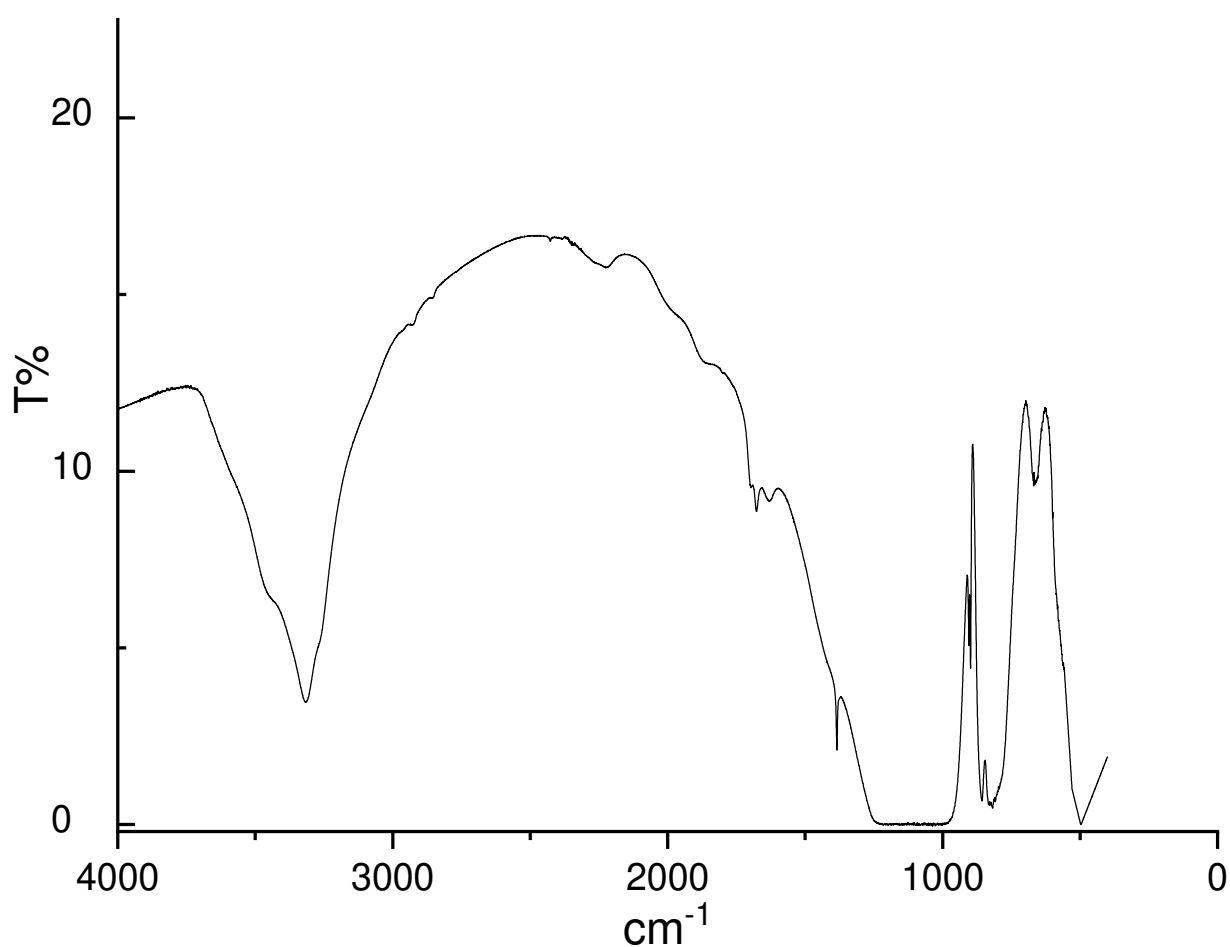
## ANEXO VI

### ESPECTROCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

**Muestra:** Co-Mo soportado en Zeolita ZSM-5

**Objetivo:** Determinar las bandas específicas de la muestra

El espectro FTIR obtenido corresponde a una muestra de cobalto y molibdeno soportado en una zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 50h y calcinada a 550°C por 10h



**Figura AVI.I.** Espectro FTIR de cobalto y molibdeno soportado en una zeolita ZSM-5 sintetizada a 160 °C por 50 h y calcinada a 550 °C por 10 h

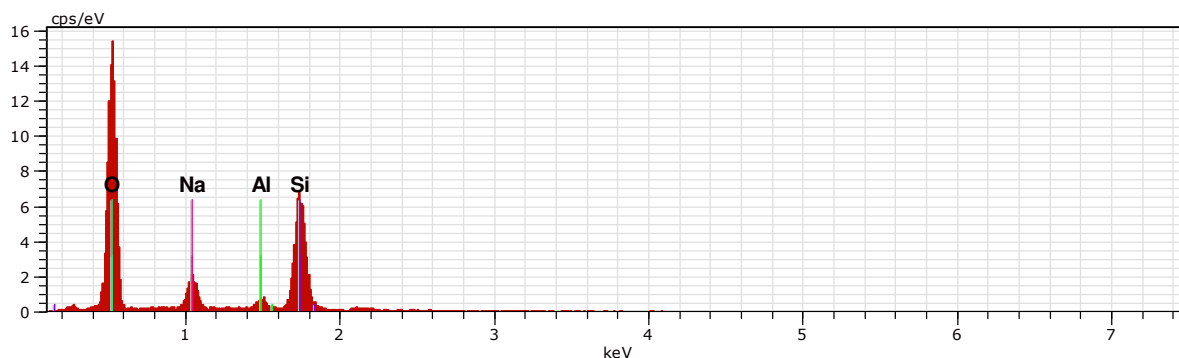
## ANEXO VII

### MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO PARA ZEOLITA ZSM5

**Muestra:** Zeolita ZSM-5

**Objetivo:** Determinar la cantidad de silicio y aluminio de la muestra

El análisis cualitativo obtenido corresponde a una muestra de zeolita ZSM-5



ZSM5 26 Fecha:2/22/2022 11:34:35 AM HV:5.0kV D. imp.:2.66kcps

El AN Series un. C norm. C Atom. C Compound Comp. C norm. Comp. C Error (1 Sigma)

[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%) [wt.%)

Element	Series	un.	C	norm.	C	Atom.	C	Compound	Comp.	C	norm.	Comp.	C	Error (1 Sigma)
Si	14 K-series	52.90	44.17	31.79	SiO2	94.50	113.18							
Na	11 K-series	4.74	3.96	3.48		3.96	4.74							
Al	13 K-series	1.85	1.55	1.16		1.55	1.85							
O	8 K-series	60.28	50.33	63.58		0.00	0.00							

Total: 119.77 100.00 100.00

**Figura AVII.I.** Resultados microscopia electrónica de barrido para zeolita ZSM-5

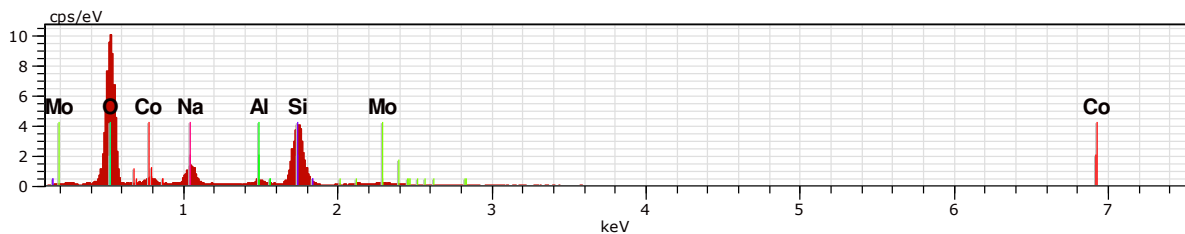
# ANEXO VIII

## MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO PARA COBALTO Y MOLIBDENO SOPORTADO EN ZEOLITA ZSM5

**Muestra:** Cobalto y molibdeno soportado en Zeolita ZSM-5

**Objetivo:** Determinar la cantidad aproximada de cobalto y molibdeno de la muestra

El análisis cualitativo obtenido corresponde a una muestra de cobalto y molibdeno soportado en zeolita ZSM-5



**ZSM5 IMPREGNADA 24**      Fecha:2/22/2022 11:28:39 AM      HV:5.0kV      D. imp.:1.89kcps

El AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C	Error (1 Sigma)
[wt.%]		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]		[wt.%]	[wt.%]	
Si 14	K-series	39.10	40.47	31.06	SiO2	86.58	83.64	
1.95								
Mo 42	L-series	5.40	5.59	1.26		5.59	5.40	
0.42								
Na 11	K-series	3.79	3.93	3.68		3.93	3.79	
0.28								
Co 27	L-series	2.76	2.85	1.04		2.85	2.76	
0.72								
Al 13	K-series	1.01	1.05	0.83		1.05	1.01	
0.10								
O 8	K-series	44.54	46.11	62.12		0.00	0.00	
5.98								
Total:		96.60	100.00	100.00				

**Figura AVIII.I.** Resultados microscopia electrónica de barrido para cobalto y molibdeno soportado en una zeolita ZSM-5